

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年2月22日 (22.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/12885 A1

(51) 国際特許分類: D01F 6/04, C04B 16/06 // B29B 11/16

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/01774

(22) 国際出願日: 2000年3月23日 (23.03.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願平11/227662 1999年8月11日 (11.08.1999) JP

特願平11/249065 1999年9月2日 (02.09.1999) JP

特願平11/254581 1999年9月8日 (08.09.1999) JP

特願平11/284528 1999年10月5日 (05.10.1999) JP

特願平11/284529 1999年10月5日 (05.10.1999) JP

Yasuo) [JP/JP]. 阪本悟堂 (SAKAMOTO, Godo) [JP/JP].
 野村幸弘 (NOMURA, Yukihiro) [JP/JP]. 小西拓也
 (KONISHI, Takuya) [JP/JP]; 〒520-0243 滋賀県大津
 市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所
 内 Shiga (JP). 宮坂忠与 (MIYASAKA, Tadayo) [JP/JP].
 岡野享由 (OKANO, Takayoshi) [JP/JP]. 中橋純一
 (NAKAHASHI, Junichi) [JP/JP]; 〒530-0004 大阪府大
 阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本
 社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 青山 葵, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒
 540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMP
 ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
 DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
 のガイドスノート」を参照。

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡
 織株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA)
 [JP/JP]; 〒530-0004 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2
 番8号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大田康雄 (OHTA,



WO 01/12885 A1

(54) Title: HIGH STRENGTH POLYETHYLENE FIBER AND ITS USE

(54) 発明の名称: 高強度ポリエチレン繊維およびその利用

(57) Abstract: A high strength polyethylene fiber which comprises a high molecular weight polyethylene having a recurring unit being substantially ethylene, has an average strength of 22 cN/dtex or more, and has the following property that a temperature rising DSC curve thereof shows at least one endothermic peak in a temperature region of 140 °C to 148 °C (low temperature side) and also at least one endothermic peak in a temperature region of 148 °C or higher (high temperature side), or alternatively, in the abrasion test substantially according to B method for measuring abrasion resistance in the test method for general purpose spun yarn (JIS L 1095), the frequency of friction until the break of the fiber is 100,000 or more; and the use of the fiber, for example, in cut fibers, lopes, nets, a bulletproof/protective clothing, a protective glove, a fiber-reinforced concrete product or a helmet.

/機業有/



(57) 要約:

繰返し単位が実質的にエチレンである高分子量ポリエチレンからなり、極限粘度数が5以上であり、平均強度が22cN/dtex以上であり、示差走査熱量測定(DSC)における昇温DSC曲線が140°C~148°Cの温度領域(低温側)に少なくとも1本の吸熱ピークを示し、かつ148°C以上の温度領域(高温側)に少なくとも1本の吸熱ピークを示すか、あるいは、一般紡績糸試験方法(JIS L 1095)のうち摩耗強さを測定するB法に準拠した摩耗試験において繊維が破断するまでの摩擦回数が100,000回以上であることを特徴とする高強度ポリエチレン繊維およびその利用、例えば、それから得られるカットファイバー、ロープ類、ネット類、防弾・防護衣料、防護手袋、繊維補強コンクリート製品、ヘルメットなど。

明細書

高強度ポリエチレン繊維およびその利用

技術分野

本発明は、新規な高強度ポリエチレン繊維およびその利用に関する。さらに詳しくは、本発明は、例えば、不織布や紡績糸を製造するためのカットファイバー・ステープルとして、産業用または民生用のロープ類やネット類、さらに防弾・防護衣料や防護手袋などの高性能テキスタイルの素材として、あるいは、繊維補強コンクリート製品やヘルメットなどの複合材料用の補強繊維として、産業上、広範囲に応用可能な高強度ポリエチレン繊維に関する。

背景技術

高強度ポリエチレン繊維としては、例えば、特公昭60-47922号公報に、超高分子量ポリエチレンを原料として「ゲル紡糸法」により製造された高強度・高弾性率繊維が開示されている。これらの高強度ポリエチレン繊維は、産業用または民生用のロープ類やネット類、防弾・防護衣料や防護手袋などの高性能テキスタイル、土木・建築分野におけるジオテキスタイルや作業ネットなど、すでに産業上、広範囲に利用されている。

最近、これらの高強度ポリエチレン繊維に対して、さらなる性能の向上、特に耐久性の向上が求められている。例えば、長期にわたる力学的な耐久性や過酷な使用条件下での適応性などである。スポーツ衣料などのテキスタイルや釣り糸でも、長期使用時の耐久性が求められるようになっている。これに加えて、耐震補強シートおよびストランドでは、柱などに巻き付ける際に角部で繊維折れが発生しないなど、耐久性、特に耐屈曲疲労性や耐摩耗性が求められている。

しかし、高強度ポリエチレン繊維は、確かに引張強度および弾性率には優れるが、その反面、分子鎖が高度に配向した構造であることから、耐久性、特に耐屈曲疲労性および耐摩耗性が、例えば、通常の衣料用のポリエステルやナイロンと比べても劣るという問題点があった。かかる問題点は、高強度ポリエチレン繊維を、産業上、様々な分野で幅広く応用しようとする場合の支障となっていた。

さらに、高強度ポリエチレン繊維は、耐薬品性、耐光性および耐候性に優れていることから、化学プロセスの中での利用、例えば、ケミカルフィルターや電池セパレーターなどの不織布への応用、あるいは、鉄道トンネルや橋梁の壁面剥離落下事故の発生以来、高い耐ひび割れ性およびタフネスを有し、耐衝撃性に優れ、さらに長期耐久性に優れた繊維補強コンクリート製品が求められていることから、コンクリートやセメントの補強繊維への応用が試みられている。

しかし、従来の高強度ポリエチレン繊維を切断してカットファイバーやステープルを製造する場合、繊維のフィブリル化や高い表面硬度により、繊維同士が圧着して繊維束を形成し、分散性に欠けるといった問題点があった。また、コンクリートやセメントの補強繊維として用いる場合、繊維の屈曲や糸がらみにより、セメントマトリックスに対する分散性が悪く、このため、セメントと予めプレミックスしたり、金属酸化物を用いる親水化処理や樹脂で収束させるなどの処理が必要であった。

発明の開示

かかる問題点を解消するには、ポリエチレン分子鎖の配向をより弛緩させる必要があるが、そのような方法は強度および弾性率の低下を招くことになり、採用することができない。また、ポリエチレン繊維は、分子鎖間に強い相互作用を持たず、繰り返しの疲労に対して、容易にフィブリル化を起こすことも、その繊維の耐久性を向上させることを非常に困難にしていた。

そこで、本発明の目的は、強度および弾性率が従来の高強度ポリエチレン繊維と同程度またはそれ以上であり、なおかつ耐屈曲疲労性および耐摩耗性に優れ、フィブリル化しにくく、高い表面硬度を有する高強度ポリエチレン繊維およびその利用を提供することにある。

すなわち、本発明は、繰返し単位が実質的にエチレンである高分子量ポリエチレンからなり、極限粘度数が5以上であり、平均強度が22cN/dtex以上であり、示差走査熱量測定(DSC)における昇温DSC曲線が140°C~148°Cの温度領域(低温側)に少なくとも1本の吸熱ピークを示し、かつ148°C以上の温度領域(高温側)に少なくとも1本の吸熱ピークを示すことを特徴とする高強度ポリエチレン繊維に関する。

また、本発明は、繰返し単位が実質的にエチレンである高分子量ポリエチレンからなり、極限粘度数が5以上であり、平均強度が22cN/dtex以上であり、一般紡績糸試験方法（JIS L 1095）のうち摩耗強さを測定するB法に準拠した摩耗試験において繊維が破断するまでの摩擦回数が100,000回以上であることを特徴とする高強度ポリエチレン繊維に関する。

さらに、本発明は、上記の高強度ポリエチレン繊維から得られるカットファイバー、ロープ類、ネット類、防弾・防護衣料、防護手袋、繊維補強コンクリート製品、ヘルメットなどに関する。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1の高強度ポリエチレン繊維の示差走査熱量測定（DSC）により得られた昇温DSC曲線を示す。

図2は、実施例2の高強度ポリエチレン繊維の示差走査熱量測定（DSC）により得られた昇温DSC曲線を示す。

図3は、実施例3の高強度ポリエチレン繊維の示差走査熱量測定（DSC）により得られた昇温DSC曲線を示す。

図4は、比較例1の高強度ポリエチレン繊維の示差走査熱量測定（DSC）により得られた昇温DSC曲線を示す。

図5は、比較例2の高強度ポリエチレン繊維の示差走査熱量測定（DSC）により得られた昇温DSC曲線を示す。

発明の詳細な説明

本発明の高強度ポリエチレン繊維は、繰返し単位が実質的にエチレンである高分子量ポリエチレンからなる。ここで、繰返し単位が実質的にエチレンである高分子量ポリエチレンとは、繰返し単位の99.5mol%以上、好ましくは99.8mol%以上がエチレンからなる実質的なエチレンホモポリマーであり、極限粘度数が5以上、好ましくは8以上、さらに好ましくは10以上であるポリエチレンを意味する。なお、重合の副反応や重合速度を向上させたり、最終的に得られる繊維のクリープ特性などを改善する目的で、ごく少量のα-オレフィンなどの共重合成分を加えて分岐を導入することは推奨されるが、共重合成分が多くなると、繊維の耐久性を向上させるには好ましくない。例えば、α-オレフィンを

共重合すると、結晶内での分子鎖間の滑りが抑制され、連続的な繰返し変形に対して応力を緩和できなくなると考えられるからである。また、原料ポリマーの極限粘度数が5未満であると、繊維の力学的特性、特に引張強度を発現することが困難である。他方、極限粘度数に上限はないが、製糸上の安定性や生産速度、繊維の耐久性などを考慮すると、極限粘度数は3.0以下であることが好ましい。極限粘度数が3.0を越えると、例えば、紡出糸の延伸条件によっては耐久性が低下する場合がある。

かくして、繰返し単位が実質的にエチレンである高分子量ポリエチレンからなる本発明の高強度ポリエチレン繊維は、極限粘度数が5以上となる。ここで、繊維の極限粘度数は、135°Cのデカリン中で粘度測定し、 η_{sp}/c (η_{sp} は比粘度、cは濃度) を濃度0に補外した値である。実際には、いくつかの濃度で粘度測定を行い、比粘度 η_{sp} の濃度cに対するプロットの最小二乗近似で得られる直線の原点への内挿点から極限粘度数を決定する。

さらに、原料ポリマーの高分子量ポリエチレンは、最終的に得られる繊維が上記の極限粘度数を満足するものであれば、特に限定されないが、繊維の耐久性を極限まで高めるには、分子量分布がより狭い原料ポリマーを用いることが好ましく、メタロセン系触媒などの重合触媒を用いて得られる分子量分布指数 M_w/M_n が5以下の原料ポリマーを用いることがさらに好ましい。

本発明の高強度ポリエチレン繊維は、平均強度が22cN/dtex以上である。ここで、平均強度は、引張試験機を用いて、試料長200mm(チャック間長さ)、伸長速度100%/分、雰囲気温度20°C、相対湿度65%の条件下で、歪-応力曲線を求め、得られた曲線の破断点での応力から算出した強度(cN/dtex)の平均値である(測定回数は10回)。

本発明の高強度ポリエチレン繊維は、示差走査熱量測定(DSC)における昇温DSC曲線が140°C~148°Cの温度領域(低温側)に少なくとも1本の吸熱ピークを示し、かつ148°C以上の温度領域(高温側)に少なくとも1本の吸熱ピークを示す。ここで、昇温DSC曲線は、試料を5mm以下に切断し、完全に無拘束の状態で、不活性ガス下、10°C/分の昇温速度で室温から200°Cまで温度を上昇させて得るものとする。なお、吸熱ピークは、ピーク温度が正確に

読み取れるものだけを採用し、得られた昇温DSC曲線のベースラインを補正した後で、ピーク温度およびピーク高さを読み取る。ここで、ベースラインとは、プラスティックの転移温度測定方法（JIS K 7121）に示されているように、試験試料に転移および反応を生じない領域でのDSC曲線である。また、ピーク高さは、内挿されたベースラインとピークの頂点の間の横軸に垂直な距離を表す。このプラスティックの転移温度測定方法（JIS K 7121）では、ピークとは、DSC曲線において、曲線がベースラインから離れてから再度ベースラインに戻るまでの部分と定義されているが、本発明では、得られた昇温DSC曲線を微分して微分値が正から負に変化する場合のみをピークとし、微分値が正または負のままで単調増加から単調減少に変化する点をショルダーとした。この定義からすると、例えば、図2のDSC曲線は2本のピーク、図4のDSC曲線は1本のピークと1つのショルダーを有することになる。

ところで、特開昭63-275708号公報には、 α -オレフィンを共重合するという特殊な手法により得られた高強度ポリエチレン繊維が開示され、この繊維をアルミパンなどに巻き付けて緊張拘束した状態で示差走査熱量測定（DSC）を行うと、主ピークに加えて、共重合に由来する複数の高温側ピークが観察されると記載されている。しかし、通常、このような高強度ポリエチレン繊維を緊張拘束した状態でDSCを行うと、融点が上昇することや、場合によっては、結晶転移などによる複数のピークが発生することは、よく知られている。

これに対し、本発明の高強度ポリエチレン繊維は、実質的なエチレンホモポリマーからなり、かつ本発明における示差走査熱量測定（DSC）は、繊維を5m以下に切断して完全に無拘束の状態で測定している。このような場合でも、高温側に複数の吸熱ピークを有する高強度ポリエチレン繊維は、発明者の知る限り、過去に報告されていない。このように完全な無拘束状態でも高温側に複数の吸熱ピークが存在する理由として、通常のポリエチレン結晶（以下「EC」という）とは異なる高温融解型の結晶構造（以下「HMC」という）の存在が考えられる。実施例で示すように、繊維表面に含有される溶剤をより積極的に除去して構造形成させると好ましい結果が得られることから、そのHMCは繊維の表面層に優先的に配置されていると考えられ、このHMC層が繊維の強度を維持する機能を有

し、かつ極めて優れた耐屈曲疲労性および耐摩耗性を発現する要因であると推定することができる。しかも、この優れた耐摩耗性からフィブリル化が抑えられると共に、高い硬度の繊維表面を形成していると考えられる。

また、特開平6 1-289111号公報には、特殊な溶剤を2種類用いた紡糸法により得られた半延伸糸が開示され、その「無拘束状態」で測定したDSC曲線が複数の吸熱ピークを示すことが記載されている。この「無拘束状態」がいかなる状態かは推測するしかないが、よく知られているように、通常、繊維を細く切断しないで、測定用のアルミパンに挿入して測定するだけでは、たとえ繊維をアルミ小片に巻き付けた通常の測定に比べて拘束状態が少ないといえども、実際には、パン中の繊維は、パン底部と蓋との間で局所的に固定されたり、試料全般に応力の不均一分布が生じることにより、複数の吸熱ピークが観察されることが多い。このような測定上の影響を避けるためには、本発明者らが行うように慎重に非常に短い長さに切断する必要がある。仮に上記公報の測定が本発明と同じ測定であるとしても、上記公報に記載の吸熱ピークの温度領域は本発明のものと相違し、そこに開示された延伸糸が耐屈曲疲労性および耐摩耗性に劣るであろうことは以下に述べる理由により推測される。なお、上記公報に開示されている製造方法、すなわち紡糸直後に第1溶剤を第2溶剤で実質的に抽出する緩慢な手法では、繊維表面に緻密な構造を付与することは極めて困難である。

上記のように、本発明の高強度ポリエチレン繊維は、その昇温DSC曲線が140°C~148°Cの温度領域に少なくとも1本の吸熱ピークを示す。特に、それは昇温DSC曲線が示す複数の吸熱ピークのうち最も吸熱量の大きい主ピークであることが好ましい。主ピークは繊維の主要部分を占める平均構造(EC)を反映すると考えられ、そのピーク温度が140°C未満では、繊維の耐熱性が十分でなくなる。また、148°Cを越えると、平均的な繊維構造がむしろ拘束力の高い、例えば、伸び切り鎖の集合した構造になり、繊維の耐久性はむしろ低下する。本発明者らは、繊維の耐久性、特にこの場合、耐屈曲疲労性は、この主ピークが140°C~148°Cの温度領域にある場合に最適になることを見出した。

また、本発明の高強度ポリエチレン繊維は、その昇温DSC曲線が148°C以上の温度領域(高温側)に少なくとも1本の吸熱ピークを示す。この高温側の吸

熱ピークは、耐久性、特に耐摩耗性に大きく影響するHMC構造に対応すると考えられる。その形成メカニズムは後述するが、高温側に吸熱ピークを示さない繊維は耐摩耗性が極端に悪くなる。

上記のように、本発明の高強度ポリエチレン繊維の昇温DSC曲線が示す複数の吸熱ピークのうち、高温側の最大吸熱ピークがこのHMCに由来するものと考えられる。この高温側の最大吸熱ピークの高さを調整することにより、最適な耐久性を有する高強度ポリエチレン繊維を得ることができる。

一般に、高強度ポリエチレン繊維を代表とする分子配向繊維の屈曲や摩耗による疲労の主な原因是、繊維の表面層からのフィブリル化である。本発明の高強度ポリエチレン繊維は、表面層にHMCを有し、分子鎖が互いにより交絡してフィブリル化しにくい構造であると考えられる。それゆえ、より緻密な表面構造が繊維に優れた耐屈曲疲労性および耐摩耗性を付与し、カット時の圧着発生が抑えられると考えられる。

しかし、本発明の高強度ポリエチレン繊維では、結晶構造全体に占めるHMCの割合が重要である。上記のように、高温側の最大吸熱ピークがE-Cの融解に由来し、低温側の最大吸熱ピークがHMCの融解に由来すると考えられるが、各温度領域における最大吸熱ピークの高さの比は、1.4:1.0~3.0:1.0、好ましくは1.5:1.0~2.9:1.0、さらに好ましくは1.6:1.0~2.8:1.0である。この比が1.4:1.0より小さくなる、すなわち高温側の最大吸熱ピークが相対的に高くなると、これは繊維の表面層を形成するHMCの割合が大きくなることを意味し、耐久性はむしろ悪化する。これは、表面硬度が過度に高くなり、坐屈疲労のような劣化が促進されるためであると考えられる。逆に、この比が3.0:1.0よりも大きくなる、すなわち高温側の最大吸熱ピークが相対的に低くなると、HMCの割合が小さくなり、強度および弾性率に支障はないが、耐久性が向上しないので、カット時に圧着の発生を抑えられず、分散性の良好なカットファイバーを得ることができない。

さらに、本発明による表面のHMC構造は、耐衝撃性の向上にも非常に有効である。高い耐衝撃性を得るために、繊維の高ひずみ速度変形での強度と伸度、いわゆるタフネスが要求される。本発明による表面のHMC構造は、このどちら

をも向上させる機能がある。高分子材料は、いわゆる高柳モデルで説明されるような弾性体と粘性体を組合せたものとして考えることができる。高ひずみ速度変形の場合、粘性特性の寄与が大きくなるが、本発明による表面のHMC構造は、この粘性特性において高ひずみ変形に対して高い追従性を示すので、耐衝撃性を向上させることができた。従って、このような耐衝撃性を向上させた本発明の高強度ポリエチレン繊維は、防弾・防護衣料の素材やヘルメットの補強繊維として好適である。

かくして、本発明の高強度ポリエチレン繊維は、従来の高強度ポリエチレン繊維と比べて格段に向上した耐久性、特に耐摩耗性を有する。具体的には、一般紡績糸試験方法（JIS L 1095）のうち摩耗強さを測定するB法に準拠した摩耗試験において繊維が破断するまでの摩擦回数が100,000回以上である。

本発明の高強度ポリエチレン繊維を製造する方法は、慎重でかつ新規な製造法を採用する必要があり、以下に説明する方法を推奨するが、もちろんそれに限定されるものではない。

まず、上記の高分子量ポリエチレンを溶剤に均一溶解して紡糸液を得る。紡糸液中における濃度は、通常50%以下、好ましくは30%以下である。溶剤としては、デカリンやテトラリンなどの揮発性の溶剤、流動パラフィンや固体パラフィンなどの不揮発性の溶剤が挙げられるが、揮発性の溶剤を用いることが好ましい。常温で固体または非揮発性の溶剤では、糸条から溶剤を抽出する速度が緩慢であり、HMCの形成を十分に行なうことが困難であるのに対し、揮発性の溶剤では、紡糸の際に、繊維表面の溶剤がより積極的に蒸発し、繊維表面に濃度が高くかつ分子鎖がより配向しあつ分子鎖同士が連結した特異な結晶構造（HMC）を形成することができるからである。なお、従来の紡糸技術では、繊維表面と内部との構造差は繊維の強度を低下させる原因となり、繊維の断面構造ができだけ均一になるように紡糸条件を選択することが、ゲル紡糸に限らず、ポリビニルアルコールやポリアクリルニトリルなどの乾式紡糸、湿式紡糸、さらには溶融紡糸においても、つまり紡糸全般に携わる技術者の常識であった。

本発明者らは、この常識に反して、紡糸の段階で、むしろ積極的に繊維表面と

内部との構造、具体的には纖維表面の溶剤を瞬間的かつ積極的に排除し、それにより表面層に紡糸張力を集中させてHMCを形成することにより、高強度および高弾性率を維持しながら、耐屈曲疲労性および耐摩耗性にも優れた纖維が得られることを見出した。

本発明の高強度ポリエチレン纖維を製造する際に推奨される手法は、紡糸口金の直下で紡出糸に高温の不活性ガスを吹き付けて、糸条の表面の溶剤を積極的に蒸発させることである。これにより、表面に極く薄いHMC層を形成させ、紡糸での張力を集中させることで、上記概念の分子鎖がお互いに連結した特異な構造を出現させることができる。不活性ガスの温度は、60°C以上、好ましくは80°C以上、さらに好ましくは100°C~150°C未満である。不活性ガスは、経済的な観点から、窒素ガスを用いることが好ましいが、これに限定されない。

こうして得られた未延伸糸は、再度、加熱して残留溶剤を蒸発させながら、数倍に延伸する。場合によっては、多段延伸を行ってもよい。紡糸の際に形成された表面層のHMC構造は、後の延伸工程で消失することなく、上記のように極めて優れた特性を有する高強度ポリエチレン纖維を得ることができる。得られた高強度ポリエチレン纖維は、表面に緻密な構造を有することから、切断しても、従来の纖維に見られるカット時の圧着は起こりにくく、纖維同士の融着は最少限に抑えることができ、それゆえ分散性の良好なカットファイバー やステープルを得ることができる。

本発明の高強度ポリエチレン纖維は、従来の高強度ポリエチレン纖維と同程度またはそれ以上の強度および弾性率を有しながら、耐屈曲疲労性および耐摩耗性に優れている。それゆえ、本発明の高強度ポリエチレン纖維は、産業用または民生用の各種ロープ・ケーブル類、特に係留用ロープ、ホーザーなどの長期的に使用される動策ケーブル、ブラインドケーブル、プリンターケーブルに適しており、釣り糸、テント、スポーツソックスやユニホームなどの各種スポーツ用品および衣料の素材としても有用である。また、上記の特長に起因して、耐切創性および耐刃性に優れることから、防弾・防護衣料や防護手袋などの高性能テキスタイルにも極めて有用である。さらに、纖維表面の緻密性が高いことから、従来の超高分子量ポリエチレン纖維に比べて、著しく向上した耐薬品性、耐光性および耐候

性を有することから、化学プロセスの中での利用、例えば、耐薬品性が要求されるケミカルフィルターや電池セパレーターなどの不織布を製造するためのカットファイバーとして有用である。さらに、ヘルメットやスキー板などのスポーツ用品およびスピーカーコーンなどの複合材料用の補強繊維、コンクリートやモルタル、特にトンネルの吹付けコンクリートや法面コンクリート用の補強繊維、あるいは、耐震補強シートおよびストランド用繊維として有用である。

そこで、本発明の高強度ポリエチレン繊維の利用のうち、特に、カットファイバー、ロープ類、ネット類、防弾・防護衣料、防護手袋および繊維補強コンクリート製品について、以下に説明する。

本発明の高強度ポリエチレンカットファイバーは、上記の新規な高強度ポリエチレン繊維から得られ、好ましくは、抄紙した場合に生じる分散不良糸（圧着や融着により形成される最大径 $40 \mu m$ 以上の繊維束）が 5 重量% 以下である。最大径 $40 \mu m$ 以上の繊維束が 5 重量% を超えて存在すると、不織布を湿式で製造する工程において、水分を減圧吸引する際に吸引むらが起こり、スポットが発生する場合がある。このスポットが生じると、不織布の強力や耐穿刺性などが低下する。カットファイバーの単糸繊度は、特に限定されないが、通常、0.1 ~ 2.0 d p f である。コンクリートやセメントの補強繊維や、通常の不織布には、繊度の大きいものを用いたり、ケミカルフィルターや電池セパレーターなどの高密度不織布などには、繊度の小さいものを用いるなど、用途に応じて使い分ければよい。また、カットファイバーの長さ、すなわち繊維のカット長は、好ましくは 70 mm 以下、さらに好ましくは 50 mm 以下である。カット長が長すぎると、ファイバー同士の絡み合いが起こり易くなり、均一な分散が困難となるからである。さらに、繊維のカット方法としては、例えば、ギロチン方式およびロータリーカット方式が挙げられるが、特に限定されるものではない。

本発明の高強度ポリエチレンカットファイバーは、耐薬品性、耐光性および耐候性に優れることから、ケミカルフィルター、電池セパレーター、薬品遮水シートなどの不織布を作製するためのカットファイバー、コンクリートやセメントなどの補強繊維、立毛布や紡績糸を作製するためのステープルとして有用である。

本発明のロープ類は、上記の新規な高強度ポリエチレン繊維を原糸として製造

されるが、従来公知の他の繊維を混合してもよい。意匠や機能により、例えば、低分子量ポリオレフィンやウレタン樹脂などの別素材で表面を被覆してもよい。ロープの形態としては、三つ打ち、六つ打ちなどの撚り構造、八つ打ち、十二打ち、二重組打索などの編み構造、芯部分の外周をヤーンおよびストランドなどで螺旋状に被覆したダブルプレード構造などが挙げられ、用途および性能に合わせて理想的なロープを設計すればよい。

本発明のロープ類は、吸湿、吸水などによる性能の低下が少なく、かつ、細径、高強力で、キングが起らず、収納性が良好であることから、例えば、水産用ロープ、タグロープ、係留用ロープ、ホーサー、ヨット用ロープ、登山用ロープ、農業用ロープ、土木、建築、電設、建設工事用の各種ロープなど、様々な産業用または民生用ロープ類、特に、船舶、水産関連の水周り用途に最適である。

本発明のネット類は、上記の新規な高強度ポリエチレン繊維を原糸として製造されるが、従来公知の他の繊維を混合してもよい。意匠や機能により、例えば、低分子量ポリオレフィンやウレタン樹脂などの別素材で外周を被覆してもよい。ネットの形態としては、有結節、無結節、ラッセル構造などが挙げられ、用途および性能に合わせて理想的なネットを設計すればよい。

本発明のネット類は、網地が強力で、耐屈曲疲労性および耐摩耗性に優れるこことから、トロールネット、定置網、旋網、モジ網、刺網などの各種水産用ネット、防獣、防鳥などの各種農業用ネット、ゴルフネット、防球ネットなどの各種スポーツ用ネット、安全ネット、土木、電設、建設工事用の各種ネットなど、様々な産業用または民生用ネット類に有用である。

本発明の防弾・防護衣料は、上記の新規な高強度ポリエチレン繊維を原糸として製造されるが、従来公知の他の繊維を混合してもよい。かかる防弾・防護衣料は、例えば、原糸を織物とするか、あるいは原糸を一方向に引き揃えた状態で樹脂を含浸し、互いに直交するように積層したシート状の材料を複数枚積層して製造すればよい。

本発明の防護手袋は、上記の新規な高強度ポリエチレン繊維を原糸として製造されるが、意匠や機能により、従来公知の他の繊維を混合してもよい。機能性を付与するには、綿などの吸湿性を有する繊維と混合して、汗などを吸収したり、

ウレタン系の高伸度繊維と混合して、装着時のフィット感を向上させたりすることが挙げられる。意匠性については、着色された糸と混合して手袋に色を持たせ、汚れを目立ち難くしたり、ファッション性を向上させたりすることができる。高強度ポリエチレン繊維のフィラメントを他の繊維と混合する方法としては、エアーフラクションを用いたインターレース加工やタスラン加工などが挙げられ、さらに、電圧を印加することによりフィラメントを開織させて他の繊維と混合する方法も挙げられる。また、単純に擦り合わせたり、組紐のように編み上げたり、カバリングする方法も挙げられる。ステープルとして用いる場合には、紡績糸を製造する途中で他の繊維を混合してもよいし、紡績糸を製造した後、上記の混合方法を用いて他の繊維と混合させることもできる。

本発明の防護手袋は、従来の高強度ポリエチレン繊維から製造された防護手袋に比べて、刃物など鋭利な物に対する耐切創性に優れている。これは、使用する本発明の高強度ポリエチレン繊維が、繊維表面にHMC構造を有することにより、高い表面硬度を有するからであると考えられる。従って、本発明の防護手袋は、耐切創性を必要とする作業現場用の手袋として有用である。

本発明の繊維補強コンクリート製品は、上記の新規な高強度ポリエチレン繊維を補強繊維として用いることにより得られる。かかる補強繊維は、おそらく表面の緻密性が高いことから、耐切創性に優れ、セメントマトリックスに分散させた際に繊維の屈曲が起こりにくく、セメントマトリックスへの分散性も良好である。また、表面の緻密性の高さは、従来の高強度ポリエチレン繊維に比べて、耐薬品性、耐光性および耐候性を一段と向上させ、特にセメントのアルカリ性に対する耐薬品性が要求されるコンクリートやセメントの補強繊維として最適である。従って、本発明の繊維補強コンクリート製品は、その製造時のワーカビリティーが良好であり、圧縮強度、曲げ強度、タフネスなどの性能が向上し、耐衝撃性および耐久性に優れる。

実施例

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

まず、本発明の高強度ポリエチレン繊維を実施例1～3および比較例1～2に

より例示する。なお、各実施例および比較例で作製したポリエチレン繊維は、下記の測定法および試験法で物性を測定し、性能を評価した。

繊維の極限粘度数

135°Cのデカリン中、ウベローデ型毛細粘度管を用いて、様々な濃度の希薄溶液の粘度を測定し、その比粘度の濃度に対するプロットの最小二乗近似で得られる直線の原点への内挿点から極限粘度数を決定した。なお、粘度測定に際して、試料は長さ約5mmに切断し、試料に対して1wt%の酸化防止剤（商標名「ヨシノックスBHT」、吉富製薬製）を添加し、135°Cで4時間攪拌・溶解して、測定溶液を調製した。

繊維の強度および弾性率

オリエンティック社製「テンション」を用いて、試料長200mm（チャック間長さ）、伸長速度100%/分、雰囲気温度20°C、相対湿度65%の条件下で、歪-応力曲線を求め、得られた曲線の破断点での応力から強度（cN/dtex）を算出し、曲線の原点付近の最大勾配を与える接線から弾性率（cN/dtex）を算出した。なお、測定回数は10回とし、その平均値で表した。

繊維の示差走査熱量測定（DSC）

DSCは、パーキンエルマー社製「DSC7」（最大感度8μW/cm）を用いて行った。試料を5mm以下に切断し、アルミパンに約5mg充填・封入し、同様の空のアルミパンをリファレンスにして、不活性ガス下、10°C/分の昇温速度で室温から200°Cまで温度を上昇させ、昇温DSC曲線を求めた。得られた昇温DSC曲線のベースラインを補正し、140°C～148°Cの温度領域（低温側）および148°C以上の温度領域（高温側）における吸熱ピークの数、ピーク温度およびピーク高さを求め、低温側の最大吸熱ピークと高温側の最大吸熱ピークとの高さの比を算出した。なお、吸熱ピークがショルダー状で判別しにくい場合は、145.5°Cおよび150°Cにおける吸熱量を、それぞれ低温側および高温側の吸熱ピークとみなして、ピーク高さの比を算出した。

繊維の摩耗試験

耐摩耗性は、試料を約1500d texになるように合糸または調整し、一般紡績糸試験方法（JIS L 1095）のうち摩耗強さを測定するB法に準拠

した摩耗試験により評価した。なお、 0.9 mm ϕ の硬質鋼を摩擦子として用い、荷重 $0.5\text{ g} / \text{d}$ 、摩擦速度 115 回/分 、往復距離 2.5 cm 、摩擦角度 110 度 で試験し、試料が破断するまでの摩擦回数を測定した。試験回数は 2 回とし、その平均値で表した。ただし、 1000 回未満の位は、四捨五入した。

実施例 1

極限粘度数 21.0 、分子量分布指数 $M_w/M_n = 3.7$ の超高分子量ポリエチレン 10 重量%とデカリン 90 重量%とのスラリー状混合物を、 $230\text{ }^\circ\text{C}$ に設定したスクリュー型混練機に供給し、溶解させて紡糸液とした後、 $170\text{ }^\circ\text{C}$ の紡糸口金（孔径 0.7 mm 、孔数 400 ）を用いて、単孔吐出量 1.4 g/分 で紡糸した。紡出糸に、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ の窒素ガスを、紡糸口金の直下に設置したガス供給用のスリット状オリフィスから平均風速 1.2 m/秒 で、できるだけ均等に吹き付けて、纖維表面のデカリンを積極的に蒸発させ、その直後、 $30\text{ }^\circ\text{C}$ に設定した空気流で実質的に冷却し、紡糸口金の下流に設置したネルソン状ローラーにより 75 m/分 の速度で引き取った。この際、糸条に含有される溶剤は、もとの重量の約半分に減少していた。引き続いて、得られた糸条を $100\text{ }^\circ\text{C}$ の加熱オーブン中で 4 倍に延伸し、さらに $149\text{ }^\circ\text{C}$ の加熱オーブン中で 4 倍に延伸して、ポリエチレン纖維を得た。その物性および性能評価を表 1 に示す。また、示差走査熱量測定（DSC）により得られたベースライン補正前の昇温DSC曲線を図 1 に示す。

実施例 2

紡出糸に $120\text{ }^\circ\text{C}$ の窒素ガスを平均風速 1.4 m/秒 で吹き付けたこと以外は、実施例 1 と同様にして、ポリエチレン纖維を得た。その物性および性能評価を表 1 に示す。また、示差走査熱量測定（DSC）により得られたベースライン補正前の昇温DSC曲線を図 2 に示す。

実施例 3

極限粘度数 12.1 、分子量分布指数 $M_w/M_n = 5.4$ の高分子量ポリエチレンを用い、紡糸液中における濃度を 30 重量%とし、延伸を 1 段目は 3 倍、 2 段目は 2.2 倍の倍率で行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、ポリエチレン纖維を得た。その物性および性能評価を表 1 に示す。また、示差走査熱量測定

(D S C) により得られたベースライン補正前の昇温D S C曲線を図3に示す。

比較例1

紡糸口金の直下で高温の窒素ガスを吹き付けることなく、紡出糸を直ちに30°Cの窒素ガスで冷却し、延伸を1段目は4.0倍、2段目は3.5倍の倍率で行ったこと以外は、実施例1と同様にして、ポリエチレン繊維を得た。その物性および性能評価を表1に示す。また、示差走査熱量測定 (D S C) により得られたベースライン補正前の昇温D S C曲線を図4に示す。

比較例2

溶剤として流動パラフィンを用いたこと以外は、実施例1と同様にして紡糸を行い、紡糸口金の直下に配置した約80°Cのn-デカンを含む冷却浴中で溶剤を実質的に抽出しながら、4倍の延伸を行った。不活性ガスによる積極的な冷却は行わなかった。得られた半延伸糸を、145°Cのオーブン中、不活性ガス雰囲気下で4倍に延伸し、含有されるn-デカンを実質的に蒸発させて、ポリエチレン繊維を得た。その物性および性能評価を表1に示す。また、示差走査熱量測定 (D S C) により得られたベースライン補正前の昇温D S C曲線を図5に示す。

表1

	極限粘度数	織密度 (dtex)	单丝强度 (dtex)	强度 (cN/dtex)	弹性率 (cN/dtex)	破断までの 摩擦回数 (回)	吸热ピークの数		最大吸热ピークの温度 (°C)	最大吸热 ピークの 高さの比
							低温側	高温側		
実施例1	18.5	455	1.2	38.1	1521	356,000	1	2	142.0	148.5
実施例2	18.4	448	1.2	35.2	1612	421,000	1	1	144.7	151.3
実施例3	9.4	1150	1.2	28.5	1055	381,000	1	1	144.3	151.7
比較例1	18.4	541	1.2	34.2	1516	98,000	0	1	145.5	—
比較例2	18.3	471	1.2	35.7	1623	57,000	0	1	145.5	—
									—	—

*: 145.5°Cの吸熱ピークと150°Cでの吸熱量から算出した比を参考までに示した。

表1から明らかなように、実施例1～3のポリエチレン繊維は、比較例1～2のポリエチレン繊維に比べて、同程度またはそれ以上の強度および弾性率を示しながら、摩耗試験における破断までの摩擦回数が3.5倍以上であり、極めて耐摩耗性に優れていた。また、実施例1～3のポリエチレン繊維は、昇温DSC曲線が高温側に1または2本の吸熱ピークを示し、かつ低温側に1本の吸熱ピークを示したのに対し、比較例1のポリエチレン繊維は、昇温DSC曲線が低温側に吸熱ピークを示さず、高温側の吸熱ピークもショルダーを有し、明確なピークが見られず、比較例1のポリエチレン繊維は、昇温DSC曲線が高温側に完全な1本のピークを示したが、低温側に吸熱ピークを示さず、133°C付近に小さいショルダーが観察された。なお、比較例1および2のポリエチレン繊維について、高温側の最大吸熱ピークは、繊維の耐摩耗性が非常に劣ることから、HMCではなく、ECに由来するものと考えられる。

次に、本発明の高強度ポリエチレンカットファイバーを実施例4～8および比較例3～5により例示する。なお、各実施例および比較例で作製したカットファイバーは、下記の試験法で性能を評価した。

カットファイバーの分散性試験

カットファイバー0.02gを秤量し、蒸留水300mlを入れたビーカーに投入し、ガラス棒で50回攪拌した。その後、カットファイバーがすり抜けないほど目の細かい網で濾し取り、24時間風乾させた。その後、ルーペで観察しながら、圧着や融着により形成された繊維束を取り出した。顕微鏡で繊維束の直径を測定し、最大径が40μm以上の繊維束（分散不良糸）の総重量を秤量し、また、分散性の良好なカットファイバーを含めた重量も秤量し、分散不良糸の含有率（分散不良率）を算出した。この試験は、バラツキが大きいと判断されるため、試験回数を10回とし、その平均値で表した。

実施例4

実施例1で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数18.5、繊度45.5d tex、強度38.1cN/d tex、弾性率1521cN/d tex）をギロチン方式で10mmに切断して、カットファイバーを得た。その性能評価を表2に示す。

実施例5

実施例2で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数18.4、織度448 d tex、強度35.2 cN/d tex、弾性率1612 cN/d tex）をギロチン方式で10 mmに切断して、カットファイバーを得た。その性能評価を表2に示す。

実施例6

実施例3で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数9.4、織度1150 d tex、強度28.5 cN/d tex、弾性率1055 cN/d tex）をギロチン方式で10 mmに切断して、カットファイバーを得た。その性能評価を表2に示す。

実施例7

紡糸口金（孔径0.2 mm、孔数200）を用い、単孔吐出量を0.08 g/分としたこと以外は、実施例1と同様にして、ポリエチレン繊維を得た。得られた繊維は、極限粘度数が18.5、織度が240 d tex、単糸織度が0.12 d tex、強度が33.6 cN/d tex、弾性率1342 cN/d tex、摩耗試験における破断までの摩擦回数が103,000回、示差走査熱量測定（DSC）により得られた昇温DSC曲線が低温側に1本、高温側に2本の吸熱ピークを示し、最大吸熱ピークの温度が低温側は144.7°C、高温側は159.2°Cであり、最大吸熱ピークの高さの比が2.4:1であった。この繊維をギロチン方式で5.0 mmに切断して、カットファイバーを得た。その性能評価を表2に示す。

実施例8

極限粘度数1.0、分子量分布指数Mw/Mn = 5.4の高分子量ポリエチレンを用い、紡糸液中における濃度を30重量%とし、紡糸口金（孔径0.2 mm、孔数200）を用い、単孔吐出量を0.08 g/分としたこと以外は、実施例1と同様にして、ポリエチレン繊維を得た。得られた繊維は、極限粘度数が9.4、織度が1265 d tex、単糸織度が0.63 d tex、強度が25.2 cN/d tex、弾性率931 cN/d tex、摩耗試験における破断までの摩擦回数が161,000回、示差走査熱量測定（DSC）により得られた昇温DSC曲

線が低温側に1本、高温側に2本の吸熱ピークを示し、最大吸熱ピークの温度が低温側は143.9°C、高温側は154.9°Cであり、最大吸熱ピークの高さの比が2.2:1であった。この繊維をギロチン方式で10mmに切断して、カットファイバーを得た。その性能評価を表2に示す。

比較例3

比較例1で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数18.4、繊度541d tex、強度34.2cN/d tex、弾性率1516cN/d tex）をギロチン方式で10mmに切断して、カットファイバーを得た。その性能評価を表2に示す。

比較例4

比較例2で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数18.3、繊度471d tex、強度35.7cN/d tex、弾性率1623cN/d tex）をギロチン方式で10mmに切断して、カットファイバーを得た。その性能評価を表2に示す。

比較例5

溶剤として流動パラフィンを用い、100°Cの加熱オープン中で4倍に延伸し、さらに149°Cの加熱オープン中で4倍に延伸したこと以外は、実施例1と同様にして、ポリエチレン繊維を得た。得られた繊維は、極限粘度数が18.5、繊度が455d tex、単糸繊度が1.2d tex、強度が38.1cN/d tex、弾性率が1521cN/d tex、摩耗試験における破断までの摩擦回数が421,000回、示差走査熱量測定(DSC)により得られた昇温DSC曲線が低温側に1本、高温側に2本の吸熱ピークを示し、最大吸熱ピークの温度が低温側は144.3°C、高温側は152.1°Cであり、最大吸熱ピークの高さの比が2.4:1であった。この繊維をギロチン方式で80mmに切断して、カットファイバーを得た。その性能評価を表2に示す。

表 2

	極限粘度数	纖度 (dtex)	単糸纖度 (dtex)	カット長 (mm)	分散不良率 (%)
実施例 4	18.5	455	1.2	10	2.4
実施例 5	18.4	448	1.2	10	2.6
実施例 6	9.4	1150	1.2	10	1.8
実施例 7	18.5	240	0.12	50	3.9
実施例 8	9.4	1265	0.63	10	3.9
比較例 3	18.4	541	1.2	10	11.7
比較例 4	18.3	471	1.2	10	15.1
比較例 5	18.5	455	1.2	80	7.1

表2から明らかなように、実施例4～8のカットファイバーは、比較例3～5のカットファイバーに比べて、分散不良率が低く、分散性に優れていた。

次に、本発明の高強度ポリエチレン繊維を用いたロープを実施例9～10および比較例6～7に例示する。なお、各実施例および比較例で作製したロープは、下記の試験法で性能を評価した。

ロープの強度測定および屈曲疲労試験

ロープの両端を樹脂ソケット（杉田産業製「ソケットストロング」）で固定して試験試料とした。ロープの強度は、島津製作所(株)製「サーボパルサーTM」を用いて、引張速度20cm/分で測定した。また、ロープを室温で水中に24時間浸漬後、直ちに、同様の方法で強度を測定し、ロープの湿潤強度とした。さらに、屈曲疲労試験は、ロープを250mmφの滑車に渡し、破断強力の20%の荷重をかけた状態で、50万回繰り返し屈曲させることにより行った。試験後のロープを上記と同様に樹脂ソケットで固定してロープの強度を測定し、残留強度(%)を算出した。

実施例9

実施例1で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数18.5、纖度455dtex、強度38.1cN/dtex、弾性率1521cN/dtex）を合糸して纖度を調整した後、100回/mの撚りをかけて原糸を得た。この原糸を用いて、太さ約10mmφの六打ち（ワイヤロープ構造）ロープを作製した。

その性能評価を表3に示す。

実施例10

実施例2で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数1.8、纖度4.48 d tex、強度3.5、2 cN/d tex、弾性率1612 cN/d tex）を用いたこと以外は、実施例9と同様にして、ロープを作製した。その性能評価を表3に示す。

比較例6

市販のナイロン繊維（纖度4.67 d tex、強度7.3 cN/d tex、弾性率4.4 cN/d tex）を用いたこと以外は、実施例10と同様にして、ロープを作製した。その性能評価を表3に示す。

比較例7

市販のポリエチレンテレフタレート繊維（纖度4.44 d tex、強度7.4 cN/d tex、弾性率10.6 cN/d tex）を用いたこと以外は、実施例10と同様にして、ロープを作製した。その性能評価を表3に示す。

表3

	ロープ直径 (mm)	強度 (10 ⁶ g)	湿潤強度 (10 ⁶ g)	50万回繰返し 屈曲後の残留強度 (%)
実施例9	10	3.8	3.8	100
実施例10	10	3.5	3.5	100
比較例6	10	2.0	1.8	90
比較例7	10	2.3	2.3	75

表3から明らかなように、実施例9および10のロープは、比較例6および7のロープに比べて、高い強度および湿潤強度を示し、繰返し屈曲後の強度低下がなく、耐屈曲疲労性に優れていた。

次に、本発明の高強度ポリエチレン繊維を用いたネットを実施例11～12および比較例8～9に例示する。なお、各実施例および比較例で作製したネットは、下記の試験法で性能を評価した。

ネットの強力測定、屈曲疲労試験および摩耗試験

強力測定は、合成繊維漁網用網地試験法（JIS L 1043）のうち強力を測定する方法に準拠して、島津製作所(株)製「サーボパルサーTM」を用いて、つかみ間隔 20 cm、引張速度 10 cm/分、乾燥時について行った。また、屈曲疲労試験は、ネットの端末を樹脂ソケット（杉田産業製「ソケットストロング」）で固定した後、250 mm の滑車に渡し、破断強力の 20 % の荷重をかけた状態で、50 万回繰返し屈曲させることにより行った。試験後のネットからソケット部を切断し、上記と同様にネットの強力を測定し、残留強度（%）を算出した。さらに、摩耗試験は、漁網試験機を用いて、水中で摩擦角 120° の撚糸に、タイガロイエッジを摩擦体として、摩擦距離 12 cm、摩擦速度 30 回/分、引張荷重 1 kg をかけて、ネットが破断するまでの摩擦回数を測定した。

実施例 1 1

実施例 1 で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数 18.5、繊度 455 dtex、強度 38.1 cN/dtex、弾性率 1521 cN/dtex）を 1200 d に調整した後、180 回/m の撚りをかけて原糸を得た。この原糸 4 本に 120 回/m の撚りをかけてネットを作製した。その性能評価を表 4 に示す。

実施例 1 2

実施例 2 で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数 18.4、繊度 448 dtex、強度 35.2 cN/dtex、弾性率 1612 cN/dtex）を用いたこと以外は、実施例 1 1 と同様にして、ネットを作製した。その性能評価を表 4 に示す。

比較例 8

比較例 1 で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数 18.4、繊度 541 dtex、強度 34.2 cN/dtex、弾性率 1516 cN/dtex）を用いたこと以外は、実施例 1 1 と同様にして、ネットを作製した。その性能評価を表 4 に示す。

比較例 9

比較例 2 で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数 18.3、繊度 471 dtex、強度 35.7 cN/dtex、弾性率 1623 cN/dtex）を

用いたこと以外は、実施例11と同様にして、ネットを作製した。その性能評価を表4に示す。

表4

	構成	強力 (N)	50万回繰返し 屈曲後の残留強度 (%)	破断までの 摩擦回数 (回)
実施例11	1200d×4	1137	100	2260
実施例12	1200d×4	1176	100	2340
比較例8	1200d×4	1052	90	988
比較例9	1200d×4	1025	87	875

表4から明らかなように、実施例11および12のネットは、比較例8および9のネットに比べて、高い強力を示し、繰返し屈曲後の強度低下がなく、破断までの摩擦回数が2倍以上であり、耐屈曲疲労性および耐摩耗性に優れていた。

次に、本発明の高強度ポリエチレン繊維を用いた繊維補強コンクリート製品を実施例13～15および比較例10～12に例示する。なお、各実施例および比較例で作製したコンクリート供試体は、下記の強度試験で性能を評価した。

コンクリート供試体の強度試験

圧縮試験では、最大荷重を測定し、圧縮強度を求めた。また、曲げ試験では、セメントの物理試験方法（JIS R 5201）のうち曲げ強さを測定する方法に準拠して、最大荷重を測定し、曲げ強度を求めた。なお、タフネスは、荷重と試験機のクロスヘッド変位との関係をX-Yレコーダー（横河電機製）で記録し、最大荷重の50%まで低下する変位までの曲げ応力-たわみ曲線下の面積を求め、繊維無混入の場合の面積を1とし、面積比として求めた。

実施例13

実施例1で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数18.5、繊度455d tex、強度38.1cN/d tex、弾性率1521cN/d tex）を長さ30mmに切断し、補強繊維として用いた。まず、容量5Lのオムニミキサーに、早強ポルトランドセメント（比重3.13）、細骨材として豊浦散砂（旧標準砂；比重2.7）、混合材としてシリカフューム（比重2.2）を入れ、

15秒間空練りした後、上記の補強繊維を投入し、さらに30秒間空練りした。次いで、水と高性能AE減水剤（補助AE剤無混入）を投入し、4分間練混ぜて、繊維補強コンクリートを得た。なお、水結合材比は33%、シリカフューム混入率は対セメント重量比で10%、砂結合材比は60%、高性能AE減水剤混入率は対結合材重量比で2.0%、繊維体積混入率は2.0%とした。また、フロー値の測定値は表5に示す。

得られた繊維補強コンクリートを用いて、木槌と金てこによる手詰めで、圧縮試験用として円柱供試体（50mm ϕ × 100mm）、曲げ試験用として角柱供試体（40 × 40 × 160mm）を各々3個ずつ作製した。こうして得られた供試体を14日間かけて標準養生させた後、強度試験に供した。その結果を表5に示す。

実施例14

実施例2で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数18.4、繊度448d tex、強度35.2cN/d tex、弾性率1612cN/d tex）を用いたこと以外は、実施例13と同様にして、繊維補強コンクリート供試体を作製し、強度試験に供した。その結果を表5に示す。

実施例15

実施例3で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数9.4、繊度1150d tex、強度28.5cN/d tex、弾率1055cN/d tex）を用いたこと以外は、実施例13と同様にして、繊維補強コンクリート供試体を作製し、強度試験に供した。その結果を表5に示す。

比較例10

比較例1で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数18.4、繊度541d tex、強度34.2cN/d tex、弾性率1516cN/d tex）を用いたこと以外は、実施例13と同様にして、繊維補強コンクリート供試体を作製し、強度試験に供した。その結果を表5に示す。

比較例11

比較例2で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数18.3、繊度471d tex、強度35.7cN/d tex、弾性率1623cN/d tex）を

用いたこと以外は、実施例 1 3 と同様にして、繊維補強コンクリート供試体を作製し、強度試験に供した。その結果を表 5 に示す。

比較例 1 2

補強繊維を用いなかつたこと以外は、実施例 1 3 と同様にして、コンクリート供試体を作製し、強度試験に供した。その結果を表 5 に示す。

表 5

	繊維体積 混入率 (%)	フロー値 (mm)	圧縮強度 (MPa)	曲げ強度 (MPa)		タフネス
				クラッキング*	最大	
実施例 1 3	2	181	83.8	12.8	22.0	83.6
実施例 1 4	2	172	81.5	12.5	20.5	78.1
実施例 1 5	2	179	83.2	12.7	21.6	80.5
比較例 1 0	2	150	74.5	11.8	14.2	24.8
比較例 1 1	2	143	75.5	12.4	13.4	14.3
比較例 1 2	0	153	71.1	12.0	12.0	1.0

表 5 から明らかなように、実施例 1 3 ～ 1 5 の供試体は、比較例 1 0 ～ 1 2 の供試体に比べて、高い圧縮強度、曲げ強度およびタフネスを示し、耐衝撃性および耐久性に優れていた。

次に、本発明の高強度ポリエチレン繊維を用いた防護手袋用素材を実施例 1 6 ～ 1 8 および比較例 1 3 ～ 1 4 に例示する。なお、各実施例および比較例で作製した防護手袋用素材は、下記の切創試験で性能を評価した。

防護手袋用素材の切創試験

切創試験は、クープテスター（ソドマット（SODMAT）社製：フランス）を用いて行った。この装置は、円形刃を走行方向と逆方向に回転させながら試料の上を走行させて試料を切断し、切断し終わると試料の下に置いたアルミ箔が円形刃と接触することにより通電して試験が終了したことを感知するようになっており、円形刃が作動している間、装置に取り付けられているカウンターが円形刃の回転数に連動した数値をカウントするので、その数値を記録する。

この試験では、目付け約 200 g/m²の平織り綿布をブランクとして用い、

このプランクに対する試料の相対的な切創レベルを耐切創性として、以下のように評価した。まず、プランクから試験を開始し、プランクと試料とを交互に試験し、試料を5回試験した後、最後にプランクを試験して、1つの試料に対する一連の試験を終了とした。それぞれのカウント値から次式により Index 値を算出し、5回繰り返し実施した試験の平均値で耐切創性を評価した。

$$\text{Index} = (\text{試料のカウント値} + A) / A$$

$$A = (\text{試料試験前の綿布のカウント値} + \text{試料試験前の綿布のカウント値}) / 2$$

なお、試験に用いた円形刃はOLFA社製のロータリーカッターL型用4.5mmφ（材質SKS-7タンガステン鋼；刃厚0.3mm）であり、試験時に試料にかかる荷重は320gとした。

実施例1.6

実施例1で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数18.5、織度45.5dtex、強度38.1cN/dtex、弾性率1521cN/dtex）を用いて、丸編み機で天竺生地を作製した。得られた防護手袋用素材の裏組織側をクーブテスターで試験し、耐切創性を評価した。その結果を表6に示す。

実施例1.7

実施例2で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数18.4、織度44.8dtex、強度35.2cN/dtex、弾性率1612cN/dtex）を用いたこと以外は、実施例1.6と同様にして、天竺生地を作製し、切創試験に供した。その結果を表6に示す。

実施例1.8

実施例3で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数9.4、織度115.0dtex、強度28.5cN/dtex、弾性率1055cN/dtex）を用いたこと以外は、実施例1.6と同様にして、天竺生地を作製し、切創試験に供した。その結果を表6に示す。

比較例1.3

比較例1で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数18.4、織度54.1dtex、強度34.2cN/dtex、弾性率1516cN/dtex）を用いたこと以外は、実施例1.6と同様にして、天竺生地を作製し、切創試験に供

した。その結果を表6に示す。

比較例14

比較例2で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数1.8、繊度4.7 1 d tex、強度35.7 cN/d tex、弾性率1623 cN/d tex）を用いたこと以外は、実施例16と同様にして、天竺生地を作製し、切創試験に供した。その結果を表6に示す。

表6

	Index値					
	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均
実施例16	6.01	6.33	7.26	7.27	6.59	6.69
実施例17	5.88	7.20	6.93	6.32	6.80	6.63
実施例18	7.98	7.12	8.12	7.54	8.66	7.88
比較例13	4.67	4.67	4.40	5.00	6.67	5.08
比較例14	5.45	4.39	4.82	5.11	5.75	5.10

表6から明らかなように、実施例16～18の防護手袋用素材は、比較例13および14の防護手袋用素材に比べて、1.0以上高いIndex値を示し、耐切創性が向上していた。

次に、本発明の高強度ポリエチレン繊維を用いた防弾・防護衣料用素材を実施例19および比較例15に例示する。なお、各実施例および比較例で作製した防弾・防護衣料用素材は、下記の防弾衝撃試験で性能を評価した。

防弾・防護衣料用素材の防弾衝撃試験

試料素材を一边20 cmの正方形に切り出し、目付が約1 kg/m²となるよう積層した後、周囲をオーバーロックで止めて、防弾衝撃試験用の試料とした。

防弾衝撃試験は、MIL-STD-662Eに従って行った。MIL-P-46593A記載の22口径の模擬破片を推薬により発射筒から速度約500 m/sで射出し、試料に衝突させた。このとき、模擬破片の試料衝突前の速度V₁および貫通後の速度V₂を、フォトスクリーンを用いたクロノグラフで測定した。耐衝撃性は、得られた速度V₁およびV₂から次式で求められる単位損失エネルギー

ギー (SEA) により評価した。

$$SEA = 1/2 \times (V_1^2 - V_2^2) \times 0.0011 / \text{試料目付}$$

試験回数は3回とし、その平均値で表した。

実施例 19

実施例 2 で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数 18.4、繊度 44.8 dtex、強度 35.2 cN/dtex、弾性率 1612 cN/dtex）に撚り係数が 0.7 となるように撚りを加えて原糸を得た。この原糸を用いて、経糸および緯糸の織り密度がいずれも 48 本/25 mm の平織物（目付 180.6 g/m²）を作製した。得られた防弾・防護衣料用素材を防弾衝撃試験に供した。その結果を表 7 に示す。

比較例 15

比較例 2 で得られた高強度ポリエチレン繊維（極限粘度数 18.3、繊度 4.71 dtex、強度 35.7 cN/dtex、弾性率 1623 cN/dtex）を用いたこと以外は、実施例 19 と同様にして、平織物（目付 188.1 g/m²）を作製し、防弾衝撃試験に供した。その結果を表 7 に示す。

表 7

	織物目付 (g/m ²)	積層枚数 (枚)	試料目付 (g/m ²)	SEA (J/(kg/m ²))
実施例 19	180.6	6	1085	25.2
比較例 15	188.1	6	1130	23.9

表 7 から明らかなように、実施例 19 の防弾・防護衣料用素材は、比較例 15 の防弾・防護衣料用素材に比べて、単位損失エネルギーが高く、耐衝撃性に優れていた。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、従来の高強度ポリエチレン繊維と同程度またはそれ以上の強度および弾性率を有しながら、耐久性、特に耐屈曲疲労性および耐摩耗性に優れた高強度ポリエチレン繊維が得られる。かかる高強度ポリエチレン繊維は、例えば、不織布や紡績糸を製造するためのカットファイバーやステープルとして、産

業用または民生用の各種ロープ類やネット類、さらに防弾・防護衣料や防護手袋などの高性能テキスタイルの素材として、あるいは、繊維補強コンクリート製品やヘルメットなどの複合材料用の補強繊維として、産業上、広範囲に応用可能である。

請求の範囲

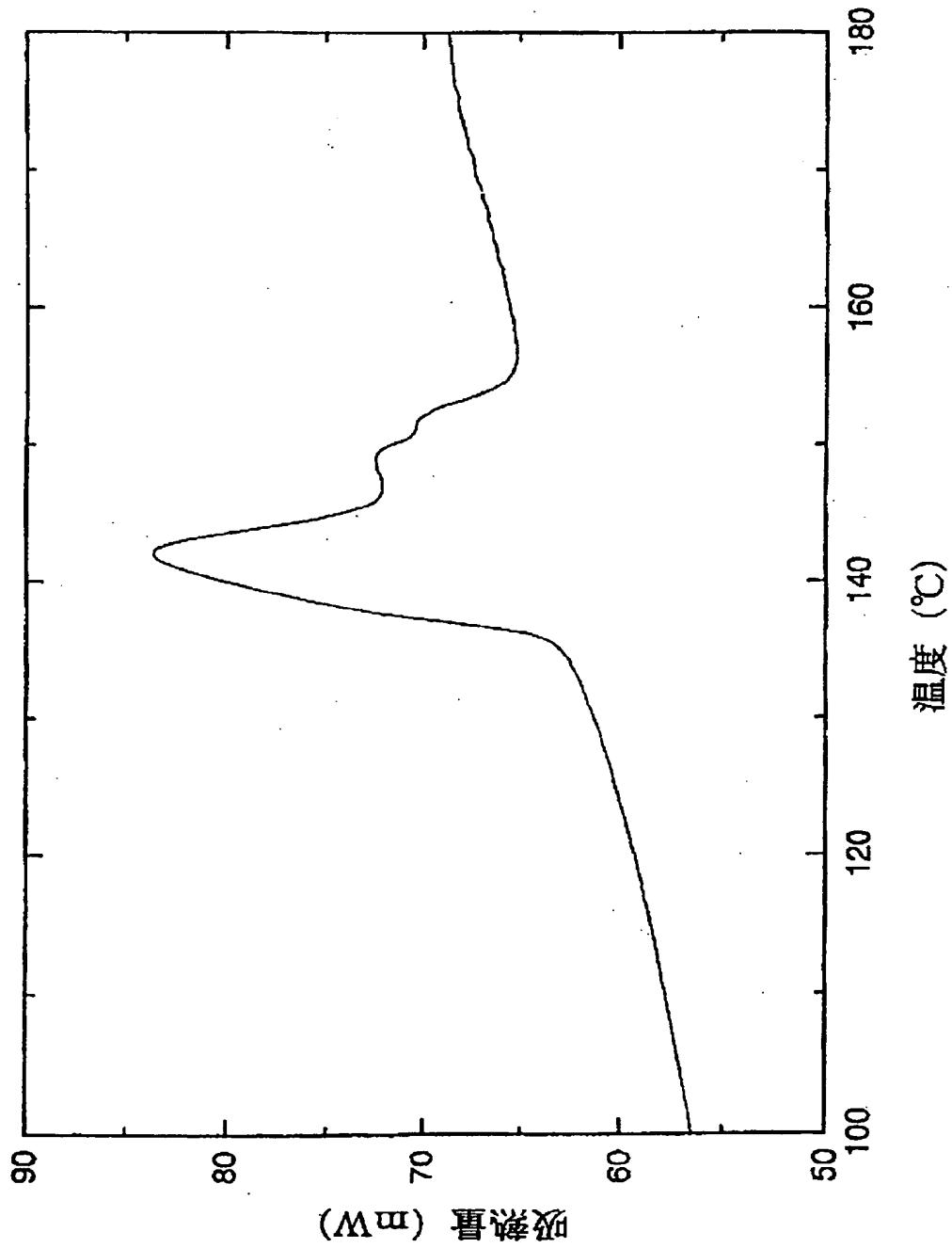
1. 繰返し単位が実質的にエチレンである高分子量ポリエチレンからなり、極限粘度数が5以上であり、平均強度が22cN/dtex以上であり、示差走査熱量測定(DSC)における昇温DCS曲線が140°C~148°Cの温度領域(低温側)に少なくとも1本の吸熱ピークを示し、かつ148°C以上の温度領域(高温側)に少なくとも1本の吸熱ピークを示すことを特徴とする高強度ポリエチレン繊維。
2. 低温側の最大吸熱ピークと高温側の最大吸熱ピークとの高さの比が1.4:1.0~3.0:1.0である請求項1記載の高強度ポリエチレン繊維。
3. 低温側の最大吸熱ピークと高温側の最大吸熱ピークとの高さの比が1.5:1.0~2.9:1.0である請求項2記載の高強度ポリエチレン繊維。
4. 繰返し単位が実質的にエチレンである高分子量ポリエチレンからなり、極限粘度数が5以上であり、平均強度が22cN/dtex以上であり、一般紡績糸試験方法(JIS L 1095)のうち摩耗強さを測定するB法に準拠した摩耗試験において繊維が破断するまでの摩擦回数が100,000回以上あることを特徴とする高強度ポリエチレン繊維。
5. 請求項1または4記載の高強度ポリエチレン繊維から得られる高強度ポリエチレンカットファイバー。
6. 抄紙した場合に生じる分散不良糸(圧着や融着により形成される最大径40μm以上の繊維束)が5重量%以下である請求項5記載の高強度ポリエチレンカットファイバー。
7. カット長が70mm以下である請求項5記載の高強度ポリエチレンカットファイバー。
8. 請求項1または4記載の高強度ポリエチレン繊維を含むロープ。
9. 請求項1または4記載の高強度ポリエチレン繊維を含むネット。
10. 請求項1または4記載の高強度ポリエチレン繊維を含む防弾・防護衣料。
11. 請求項1または4記載の高強度ポリエチレン繊維を含む防護手袋。
12. 請求項1または4記載の高強度ポリエチレン繊維を含む繊維補強コンク

リート製品。

1 3. 請求項 1 または 4 記載の高強度ポリエチレン繊維を含むヘルメット。

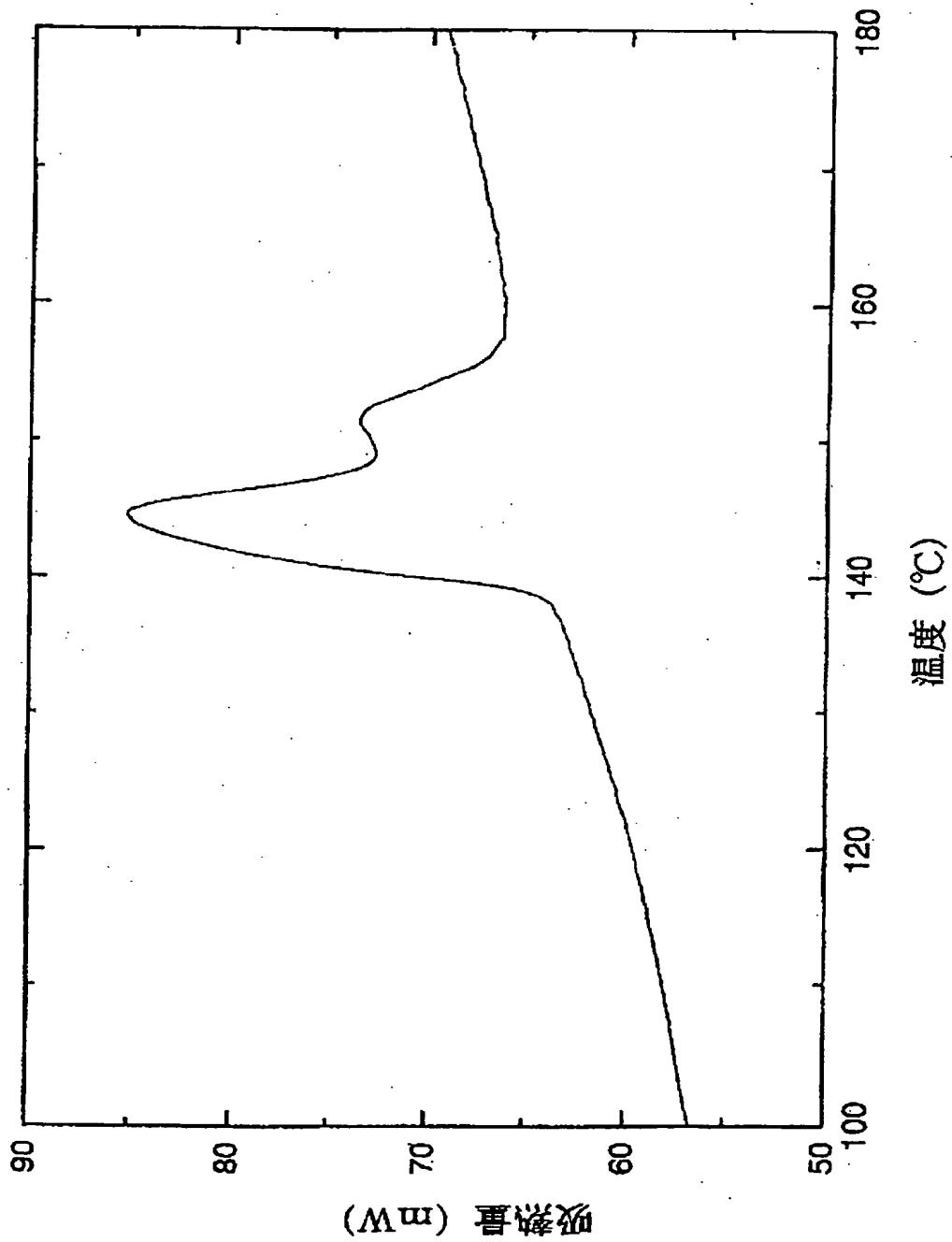
1/5

図 1



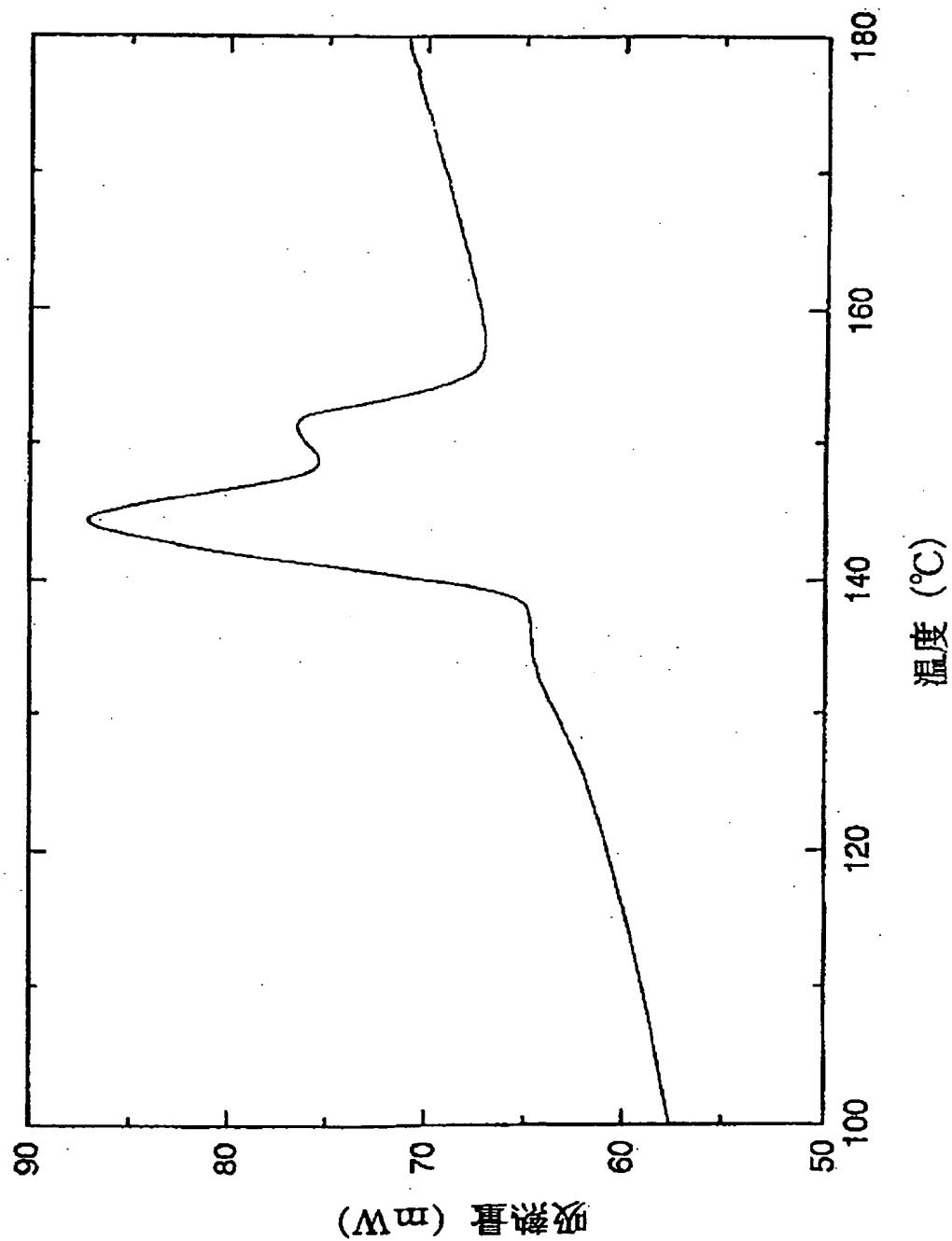
2/5

図 2



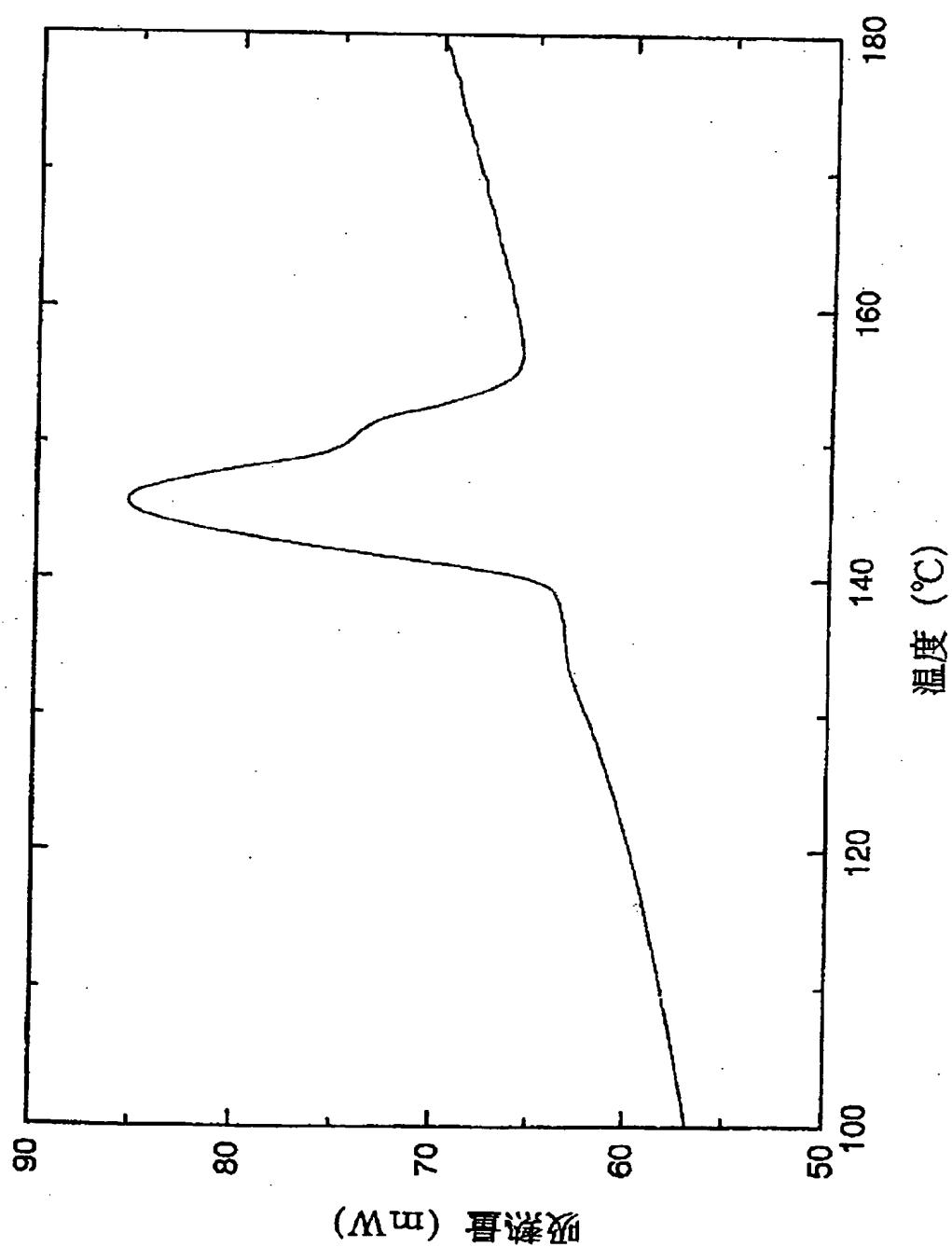
3/5

図 3



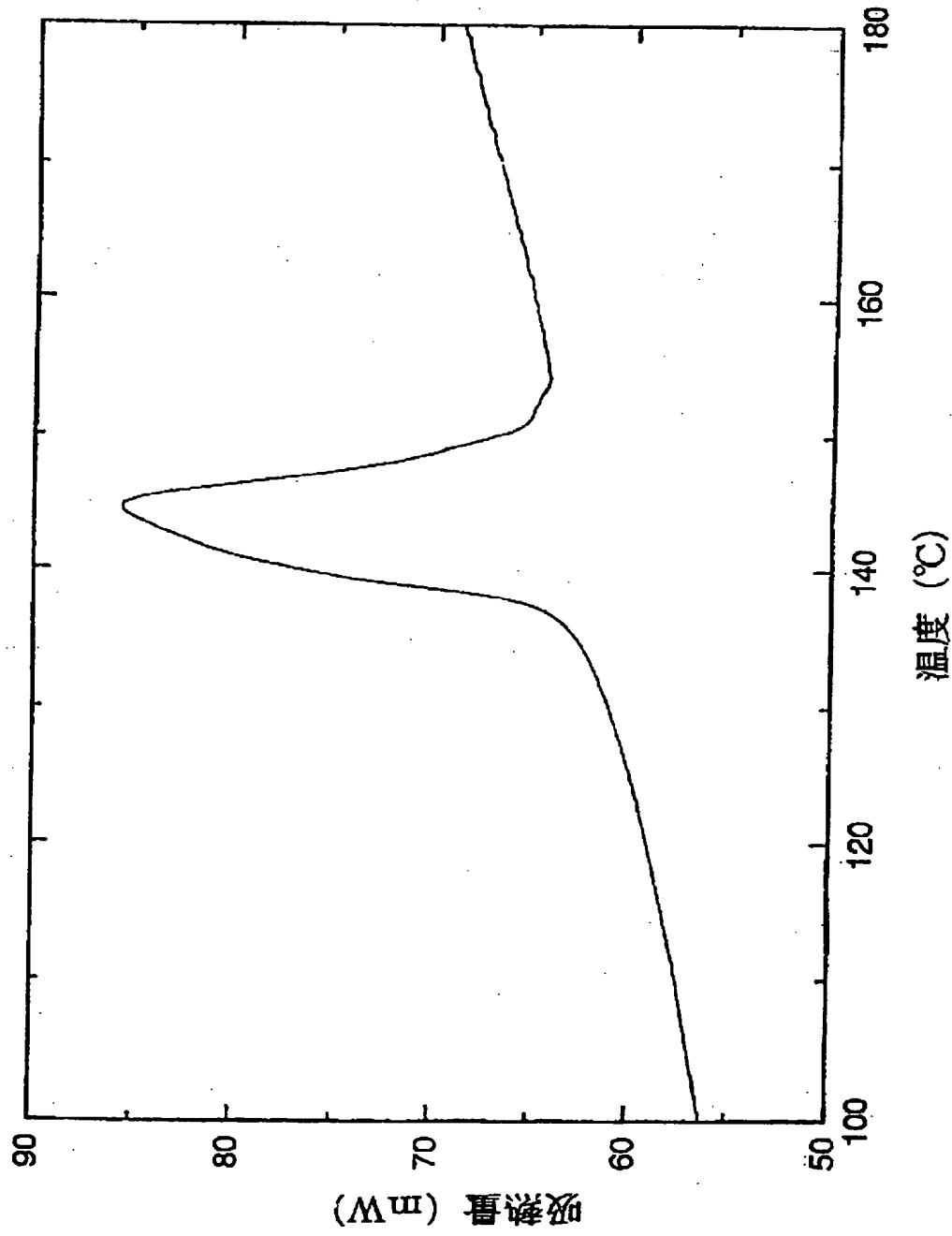
4/5

図 4



5/5

図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01774

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D01F6/04, C04B16/06 // B29B11/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ D01F6/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-291415, A (TOSOH CORPORATION), 11 November, 1997 (11.11.97), Full text (Family: none)	1-4
Y	JP, 7-238416, A (TOYOB0 CO., LTD.), 12 September, 1995 (12.09.95), Full text (Family: none)	5-13
A	US, 5443904, A (TOYOB0 KK), 22 August, 1995 (22.08.95), Full text & JP, 7-166416, A	1-13
A	JP, 4-209817, A (TOYOB0 CO., LTD.), 31 July, 1992 (31.07.92), Full text (Family: none)	1-13
A	US, 4344908, A (STANMICARBON BV), 17 August, 1982 (17.08.82), Full text & JP, 60-075606, A	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26 July, 2000 (26.07.00)	Date of mailing of the international search report 08 August, 2000 (08.08.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01774

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 200547, A (MITSUI PETROCHEM. IND. CO., LTD), 05 November, 1986 (05.11.86), Full text & JP, 61-252312, A	1-13
A	JP, 61-231211, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 15 October, 1986 (15.10.86), Full text (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/01774

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl' D01F6/04, C04B16/06 // B29B11/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl' D01F6/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WP1/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-291415, A (東ソー株式会社), 11. 11月. 1997 (11. 11. 97), 全文献 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 7-238416, A (東洋紡績株式会社), 12. 9月. 1995 (12. 09. 95), 全文献 (ファミリーなし)	5-13
Y	JP, 7-238416, A (東洋紡績株式会社), 12. 9月. 1995 (12. 09. 95), 全文献 (ファミリーなし)	1-13
A	US, 5443904, A (TOYOBOKK), 22. 8月. 1995 (22. 08. 95), 全文献&JP, 7-166416, A	1-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 26. 07. 00	国際調査報告の発送日 08.08.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 廉子 印 4S 8416
	電話番号 03-3581-1101 内線 3473

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP, 4-209817, A (東洋紡株式会社), 31. 7月. 1992 (31. 07. 92), 全文献 (ファミリーなし)	1-13
A	US, 4344908, A (STANMICARBON BV) 17. 8月. 1982 (17. 08. 82), 全文献&JP, 60-075606, A	1-13
A	EP, 200547, A (MITSUI PETROCHEM IND CO LTD), 5. 11月. 1986 (05. 11. 86), 全文献&JP, 61-252312, A	1-13
A	JP, 61-231211, A (旭化成工業株式会社) 15. 10月. 1986 (15. 10. 86), 全文献 (ファミリーなし)	1-13